

На правах рукописи

Кривых Людмила Юрьевна

ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОНВЕРТЕРНОЙ ПЛАВКИ
С РЕГУЛИРУЕМЫМ ПО ПЕРИОДАМ ПРОДУВКИ
СОДЕРЖАНИЕМ ОКСИДА МАГНИЯ В ШЛАКЕ

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Кислородно-конвертерный процесс благодаря технологической гибкости и высокой производительности занимает ведущую роль в структуре производства стали как у нас в стране, так и за рубежом.

Тепловая работа конвертеров и их производительность, качество и себестоимость стали во многом определяются стойкостью футеровки, которая в процессе эксплуатации подвергается химическому, термическому и механическому износу. Причем считается, что около 70% всех огнеупоров разрушается в процессе их эксплуатации за счет химического взаимодействия со шлаком.

Одним из направлений повышения стойкости магнезиальной футеровки конвертеров является уменьшение агрессивного воздействия шлаков на огнеупорную кладку за счет их формирования в области насыщения оксидом магния. Однако чрезмерное пересыщение шлаков оксидом магния сопровождается гетерогенизацией шлака и ухудшением отдельных технологических и технико-экономических показателей процесса.

Наряду со снижением агрессивного воздействия шлаков на огнеупорную футеровку конвертеров широкое распространение получил способ защиты футеровки за счет нанесения гарнисажа при раздуве шлака азотом. Но самопроизвольное формирование гарнисажа на базе высокомагнезиальных конечных шлаков не всегда в достаточной степени защищает футеровку от разрушения. Поэтому исследования и разработка технологии формирования по периодам продувки ванны конвертера магнезиальных шлаков с регулируемым содержанием оксида магния, сохраняющих высокие рафинирующие свойства, обладающих низким агрессивным воздействием на огнеупорную футеровку конвертеров и обеспечивающих высокую износоустойчивость гарнисажа, является задачей актуальной, направленной на решение важной проблемы повышения стойкости футеровки конвертеров с сохранением высоких технологических и технико-экономических показателей процесса.

Цель работы. Разработка и освоение технологии формирования в основное время продувки магнезиальных шлаков с низким агрессивным воздействием на футеровку конвертеров с сохранением высоких рафинирующих свойств и конечных высокомагнезиальных шлаков, обеспечивающих высокую износоустойчивость гарнисажа.

Задачи исследований.

1. Анализ влияния температуры металла и химического состава шлака на концентрацию насыщения шлака оксидом магния и подбор рационального содержания оксида магния в шлаке по периодам продувки углеродистого полупродукта в кислородном конвертере.

2. Исследование термодинамики и макрокинетики процесса дефосфорации металла под магнезиальными шлаками с различной степенью насыщения оксидом магния.
3. Изучение влияния химического состава конечных магнезиальных шлаков на особенности формирования их вещественного (фазового) состава и свойства гарнисажа.
4. Разработка и освоение технологии формирования магнезиальных шлаков рационального состава по периодам продувки углеродистого полупродукта в 160-т конвертерах.

Методы исследований. Исследования проводились в 160-тонных конвертерах ОАО «ЕВРАЗ Нижнетагильский металлургический комбинат» при переработке углеродистого полупродукта на сталь при верхней кислородной продувке с интенсивностью не более 450-500 м³/мин и комбинированной продувке с подачей инертного газа через донные фурмы с расходом 0,2-1,7 м³/мин. Углеродистый полупродукт, получаемый после деванадации чугуна, представляет собой железоуглеродистый расплав, содержащий 2,8-3,5% углерода, менее 0,01 Si; 0,01-0,04 Mn; 0,02-0,08 V; менее 0,01 Ti; 0,04-0,10 P; 0,02-0,04 S, с температурой 1340-1400°C.

При проведении промышленных экспериментов осуществляли дополнительные повалки конвертера после 20-30% и 60-70% основного времени продувки для отбора проб металла и шлака и замера температуры.

Концентрацию насыщения шлаков MgO определяли экспериментально на высокотемпературной установке, при температурах 1500±10°C. Синтетические шлаки, близкие по составу к промышленным, содержащие, масс. %: CaO=40,8-44,4; SiO₂=16,3-17,7; FeO=19,6-20,5; MnO=3,5 и Al₂O₃=2,14, выдерживали в магнезиальных тиглях, изготовленных из плавленного периклаза, в течение 140 мин с отбором проб шлака через каждые 15 мин эксперимента.

Для решения поставленных задач использовались теоретические и экспериментальные методы исследований, включающие: анализ результатов лабораторного и промышленного эксперимента, численного моделирования влияния температуры металла, основности и окисленности конвертерных шлаков на концентрацию насыщения их оксидом магния; термодинамический и кинетический анализ реакции окисления фосфора под магнезиальными шлаками с различной степенью насыщения оксидом магния; исследование фазового состава опытных образцов конечных магнезиальных шлаков с использованием универсального оптического микроскопа «Axiorplan» и сканирующего растрового электронного микроскопа XL-30 с энергодисперсионной спектрометрической приставкой «Edax». Для идентификации фаз исследованных образцов шлака на рентгеновском дифрактометре ARL XTRA фирмы «Thermo Electron

Corporation» выполнен качественный рентгенофазовый анализ с использованием международной базы рентгенографических данных ICDD PDF2 и статистические методы обработки экспериментальных данных.

Достоверность полученных результатов подтверждена практической реализацией разработанного шлакового режима конвертерной плавки.

Научная новизна.

1. Методом численного моделирования установлено, что в шлаках с изменяющимся в широком диапазоне химическим составом концентрация насыщения оксидом магния определяется преимущественно температурой металла и основностью шлака. Причем роль основности шлака в достижении концентрации насыщения наиболее сильно проявляется в области высоких температур (более 1500°C).

2. Дана количественная оценка эффективности протекания реакции окисления фосфора в металле под магнезиальными шлаками в зависимости от степени их насыщения оксидом магния; установлено, что шлаки, стремящиеся на протяжении всего периода продувки к насыщению оксидом магния, сохраняют высокие рафинирующие свойства, а смещение их в область пересыщения оксидом магния приводит к ухудшению рафинирующих свойств.

3. Установлена лимитирующая роль внутридиффузионного звена (транспортировка фосфора из объема металла к фронту протекания реакции) в развитии реакции окисления фосфора под магнезиальными шлаками, стремящимися на протяжении всего периода рафинирования к области насыщения оксидом магния; в области значительного пересыщения шлаков оксидом магния роль внутридиффузионного звена в развитии процесса дефосфорации сохраняется, однако значительный разброс экспериментальных данных и стремление отношения скоростных возможностей диффузионных потоков фосфора в шлаке и металле к единице позволяют предположить, что в зависимости от физических свойств шлака и концентрации фосфора в металле наряду с внутридиффузионным звеном начинает проявляться влияние внешнедиффузионного фактора.

4. Результаты исследования фазового состава конечных магнезиальных шлаков, формируемых при окислительном рафинировании углеродистого полупродукта, выявили решающую роль основности шлака в формировании износостойчивого гарнисажа; магнезиальные шлаки в области умеренной основности, не превышающей 3,8-4,0 обеспечивают рациональное соотношение высоко- и низкотемпературных ферритных фаз при высокой концентрации высокотемпературной силикатной фазы в гарнисаже.

Практическая значимость работы. Результаты теоретических и экспериментальных исследований явились основой для разработки дифференцированного шлакового режима конвертерной плавки, включающего присадку в

ванну конвертера в начале продувки наряду с известью, содержащей не менее 92% CaO, оксидно-кремнистой добавкой (ОКД), содержащей 50-60% SiO₂ и 20-25% Al₂O₃ и марганцовистым агломератом, содержащего 32-36% MnO и 15-18% SiO₂ высокомагнезиальных флюсов в количестве 70-80% от общего их расхода, обеспечивающим на протяжении основного времени продувки формирование шлаков в области, стремящейся к насыщению оксидом магния (6-8% MgO), и присадку в последней трети продувки высокомагнезиальных флюсов в количестве 20-30% с одновременным поднятием фурмы над уровнем спокойной ванны до 3,0-3,5 м с последующим плавным переходом в рабочее положение по истечении 85-90% общего расхода кислорода, обеспечивая формирование высокомагнезиальных шлаков в области значительного пересыщения MgO (10-14%) умеренной основности, не превышающей 3,8-4,0.

Внедрение разработанного комплекса технологических приемов в совокупности с рядом технических решений (улучшение качества огнеупорных изделий, изменение схемы кладки и регламента ухода за футеровкой) позволило достичь рекордной стойкости футеровки конвертеров, превышающей 7000 плавов (до начала исследований стойкость футеровки составляла 3500 плавов), с сохранением высоких технологических и технико-экономических показателей процесса. Степень дефосфорации низкоуглеродистого металла под магнезиальными шлаками рационального состава достигла в среднем 79,3% против 70,5% на плавках текущего производства. Отмечено сокращение расхода огнеупорного кирпича на футеровку конвертера на 0,07 кг/т стали, кирпича на «подварку» на 0,364 кг/т и ремонтной массы на 0,09 кг/т.

Личный вклад автора. Проведение теоретических и экспериментальных исследований термодинамики и макрокинетики реакции окисления фосфора в металле под магнезиальными шлаками и влияние температуры металла и химического состава шлака на их насыщение оксидом магния; обобщение экспериментальных данных; разработка и внедрение технологии выплавки стали в конвертерах из углеродистого полупродукта под магнезиальными шлаками рационального состава.

Апробация работы. Основные материалы и положения диссертации доложены и обсуждены на IX-XII-м Конгрессах сталеплавателей (г. Старый Оскол, 2006г.; г. Магнитогорск, 2008г.; г. Нижний Тагил, 2010г.; г. Выкса, 2012г.), на IV конференции молодых специалистов «Металлургия XXI века» (г. Москва, 2008г.), на Международной научно-практической конференции «Комплексная переработка минерального сырья» (Р. Казахстан, г. Караганда, 2008г.), на Межрегиональной 68-й научно-технической конференции (г. Магнитогорск, 2010г.), на Международной научно-практической конференции Абишевские чтения-2011 «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии» (Р. Казах-

стан, г. Караганда, 2011г.), на VI Международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс в металлургии» (Р. Казахстан, г. Темиртау, 2011г.) и на научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (г. Екатеринбург, 2011г.).

Публикации. Результаты выполненных исследований опубликованы в 16 статьях, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК для опубликования результатов кандидатских и докторских диссертаций. Получен патент РФ на изобретение.

Объём и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников из 105 наименований, приложения. Диссертация изложена на 110 страницах текста, содержит 18 рисунков и 20 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цели и основные задачи диссертационной работы, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен анализ особенностей эксплуатации футеровки конвертеров и пути ее повышения, особенности окислительного рафинирования чугунов под магнезиальными шлаками и формирования гарнисажа на футеровке конвертеров.

Показано, что на сегодняшний день разработан целый комплекс мероприятий направленных на повышение стойкости футеровки конвертеров: применение качественных периклазоуглеродистых огнеупоров, дифференцированная и зонная схемы кладки футеровки конвертеров и методы ухода за ней. Однако интенсификация процессов выплавки стали требует дальнейшего повышения стойкости футеровки конвертеров. В последнее время как у нас в стране, так и за рубежом широкое распространение получило направление, связанное с формированием высокомагнезиальных шлаков и шлакового гарнисажа. Отмечено, что технология наведения богатого оксидом магния шлака сопровождается гетерогенизацией шлака и ухудшением отдельных технологических и технико-экономических показателей процесса. Нет единого мнения о влиянии концентрации насыщения шлака оксидом магния на процессы дефосфорации и десульфурации.

Рассмотрены основные проблемы, связанные с формированием износостойчивого гарнисажа на поверхности футеровки конвертеров и трудности эксплуатации конвертеров при переделе углеродистого полупродукта на сталь.

На основании данных анализа определены основные направления исследований.

Во второй главе с целью подбора рационального химического состава магниезащитных шлаков по периодам продувки были выполнены исследования влияния температуры ванны конвертера, основности и окисленности шлаков на концентрацию насыщения оксидом магния и оценка их рафинирующих свойств. Для расчета концентрации насыщения сталеплавильных шлаков оксидом магния в широком диапазоне химического состава использовали известную модель:

$$\lg(\text{MgO})_{\text{нас.}}^{\text{расч.}} = -2825/T + 2,7 + 0,0165(\text{SiO}_2) + 0,012(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,0013(\text{P}_2\text{O}_5) - 0,0128(\text{CaO}) - 0,0056(\text{FeO}) - 0,011(\text{MnO}), \quad (1)$$

где T – температура, К;

$(\text{SiO}_2) \dots (\text{MnO})$ – концентрация компонентов в шлаке, %.

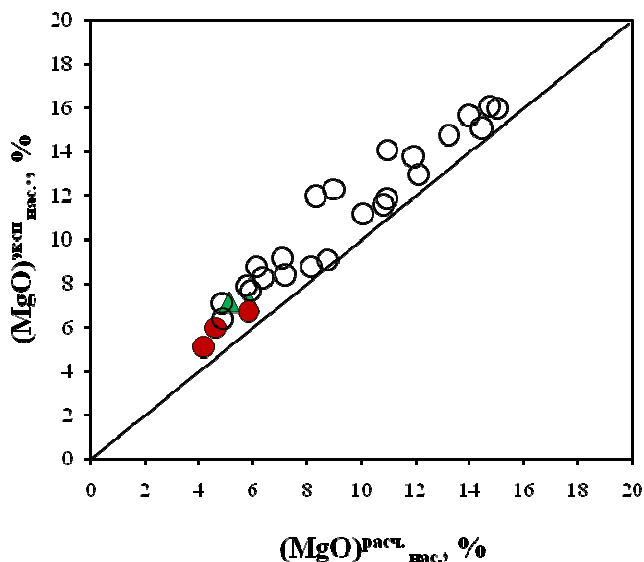
Для оценки адекватности известной модели были использованы экспериментальные данные, полученные нами в ходе лабораторных опытов для оксидной системы основностью 2,5, содержащей, масс. %: $\text{CaO}=44,4-40,8$; $\text{SiO}_2=17,7-16,3$; $\text{FeO}=20,5-19,6$; $\text{MnO}=3,5$ и $\text{Al}_2\text{O}_3=2,14$ в интервале температур $1500 \pm 10^\circ\text{C}$, данные, полученные для условий переработки фосфористого чугуна, в которых рассматривалась оксидная система основностью 1,4-1,9, содержащая, масс. %: $\text{CaO}=40,5-45,6$; $\text{SiO}_2=10,5-12,7$; $\text{FeO}=13,1-14,0$; $\text{MnO}=5,6-6,2$; $\text{P}_2\text{O}_5=12,2-15,5$ и $\text{Al}_2\text{O}_3=1,28-1,54$ в интервале температур $1500-1550^\circ\text{C}$ и экспериментальные данные японских исследователей в широком интервале химического состава шлаков, масс. %: $\text{CaO}=22,5-41,8$; $\text{SiO}_2=9,7-33,91$; $\text{FeO}=10,6-39,7$; $\text{P}_2\text{O}_5=0,71-1,14\%$, основностью 1,0-4,0, при температуре $1550-1650^\circ\text{C}$.

Сопоставительный анализ экспериментальных и рассчитанных по модели (1) данных (рис. 1а), показывает стабильно заниженные результаты расчета, связь которых с экспериментальными данными достаточно надежно описывается статистическим уравнением:

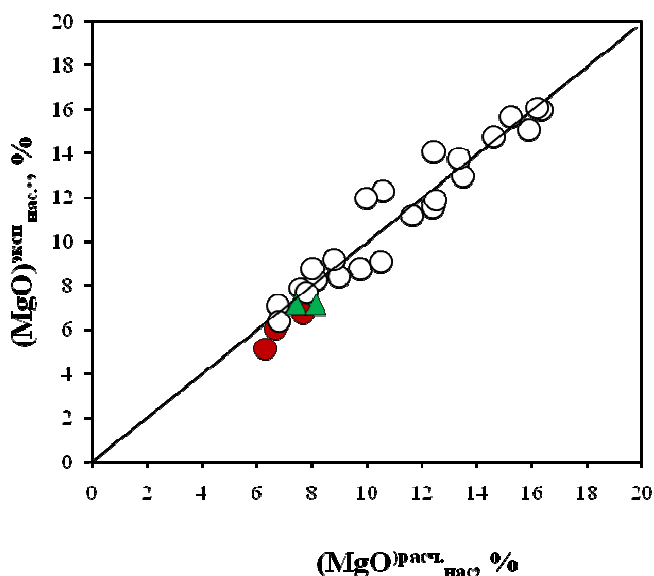
$$(\text{MgO})_{\text{нас.}}^{\text{эксп.}} = 0,922(\text{MgO})_{\text{нас.}}^{\text{расч.}} + 2,714 \quad (2)$$

Найденный коэффициент парной корреляции (0,928) превышает его критическое значение (0,597), для 28 наблюдений, что с вероятностью 0,99 свидетельствует о статистической значимости полученной зависимости.

Реализация полученной модели дает высокую сходимость с экспериментальными данными (рис.1б), которая соответствует критерию адекватности. Расчетное значение F -критерия Фишера значительно ниже табличного для 5%-ного уровня значимости и степеней свободы 26 и 27 ($F_{\text{расч.}} = 0,06 < F_{\text{табл.}} = 1,98$).



(a)



(б)

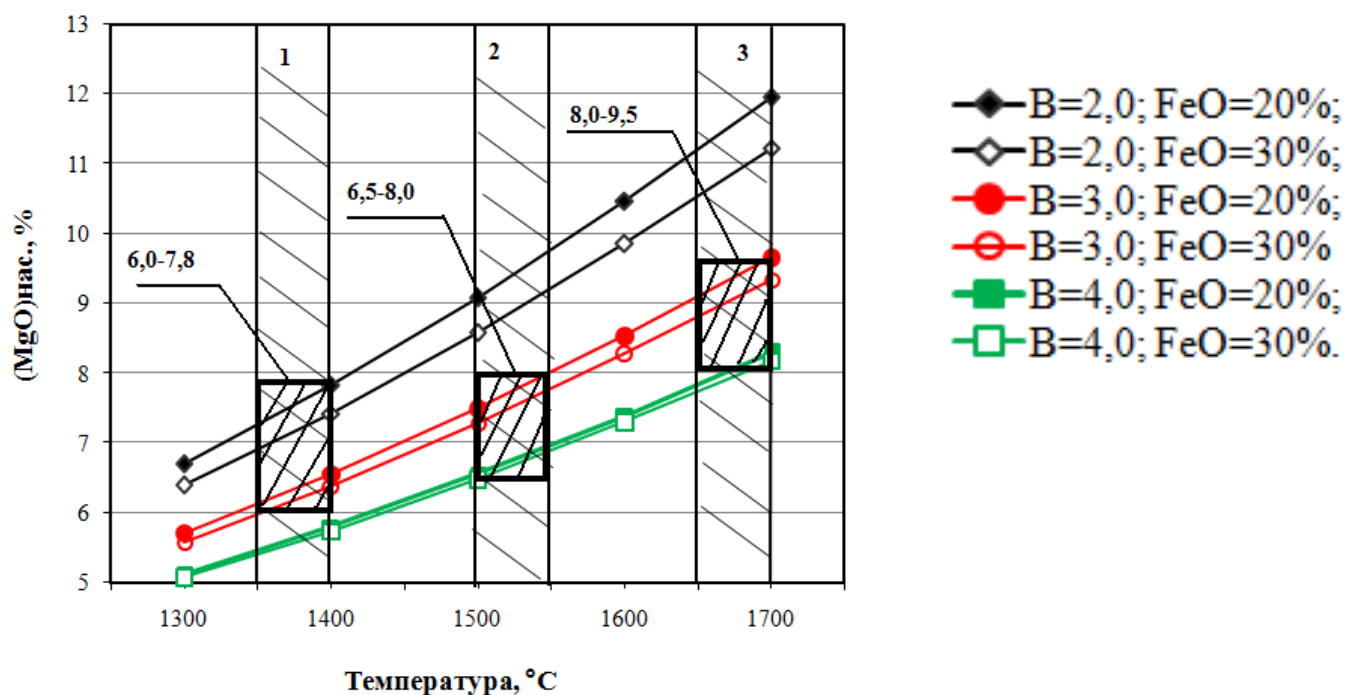
- ▲ Данные, полученные в ходе лабораторных опытов;
- Данные, полученные для условий фосфористого передела;
- Данные японских исследователей.

Рисунок 1 – Связь экспериментальных данных $(\text{MgO})_{\text{эксп.нас.}}$ и рассчитанных $(\text{MgO})_{\text{расч.нас.}}$ по модели (1) (a) и статистическому уравнению (2) (б)

Используя полученную модель (2) и экспериментальные данные опытных плавок, продутых в 160-т кислородных конвертерах ОАО «ЕВРАЗ НТМК» при переработке углеродистого полупродукта на сталь, оценили влияние температуры металла, основности и окисленности шлаков на предел насыщения оксидом магния и определили концентрацию насыщения шлаков оксидом магния по периодам продувки (рис.2). Установлено, что на протяжении основного времени продувки конвертерной ванны концентрация насыщения шлака оксидом магния определяется преимущественно температурой металла и основностью шлака. Причем роль основности шлака в достижении концентрации насыщения наиболее сильно проявляется в области высоких температур (более 1500°C).

Существующий на момент проведения исследований в ККЦ ОАО «ЕВРАЗ НТМК» расход и режим присадки магниезиальных материалов обеспечивал формирование на протяжении всего периода продувки конвертерной ванны высокомагнезиальных шлаков в области значительного пересыщения MgO . В начале продувки при среднем содержании MgO в шлаке 9,1% степень его пересыщения достигает 1,3, в середине процесса рафинирования отклонение от концентрации насыщения увеличивается до 1,4 при среднем содержании MgO в шлаке 10,3%, достигая величины 1,73 при среднем содержании MgO в шлаке 15,1% в конце продувки. Гетерогенизация шлаков на протяжении всего периода

продувки плавки, как будет отмечено ниже, сопровождается ухудшением их рафинирующих свойств.



Периоды продувки:

Область 1 – первый период продувки (20-30% времени продувки);

Область 2 – основной период продувки (60-70% времени продувки);

Область 3 – заключительный период продувки (71-100% времени продувки).

Рисунок 2 – Влияние температуры металла, основности и окисленности шлака на концентрацию насыщения MgO по периодам продувки

Рафинирующие свойства магнезиальных шлаков оценивали по полноте протекания реакции окисления фосфора в металле под шлаком исследуемого периода продувки (отношение фактической концентрации фосфора в металле $[P]_ф$ к равновесному его содержанию $[P]_р$) и по степени дефосфорации металла $\Delta[P]$.

Равновесную концентрацию фосфора в металле для различных периодов продувки конвертерной ванны определяли, используя известную модель:

$$[P]_р^k = \frac{[P]_ад}{2,706 - 3,003 (X_{CaO} + X_{FeO})}, \quad (3)$$

где $[P]_р^k$ – равновесная концентрация фосфора, рассчитанная по модели Кожеурова В.А.;

X_{CaO} , X_{FeO} – мольные доли оксида кальция и закиси железа в шлаке.

Константу равновесия реакции окисления фосфора под магнезиальными шлаками определяли по уравнению:

$$\lg K_p = (10920/T) - 7,47, \quad (4)$$

где T - температура системы, К.

Используя модель (3) и экспериментальные данные опытных плавов, продув в 160-т конвертерах ОАО «ЕВРАЗ НТМК» при выплавке стали из углеродистого полупродукта, оценили влияние степени насыщения шлаков оксидом магния по периодам продувки конвертерной ванны $(\text{MgO})_{\text{ф.}}/(\text{MgO})_{\text{н.}}$ на полноту протекания реакции окисления фосфора $[\text{P}]_{\text{ф.}}/[\text{P}]_{\text{р.}}$ в металле под шлаком исследуемого периода плавки и степень дефосфорации металла $\Delta[\text{P}]$ (табл.1).

Таблица 1 – Рафинирующие свойства шлака по периодам продувки в зависимости от степени насыщения шлака оксидом магния $(\text{MgO})_{\text{ф.}}/(\text{MgO})_{\text{н.}}$

| Период продувки | $\frac{(\text{MgO})_{\text{ф.}}}{(\text{MgO})_{\text{н.}}}$ | $t_{\text{мет.}}, ^\circ\text{C}$ | Вшл., ед. | (FeO), % | $[\text{P}]_{\text{ф.}}^*$, % | $[\text{P}]_{\text{р.}}^{**}$, % | $\frac{[\text{P}]_{\text{ф.}}}{[\text{P}]_{\text{р.}}}$ | $\Delta[\text{P}]$, % |
|------------------|---|-----------------------------------|-----------|----------|--------------------------------|-----------------------------------|---|------------------------|
| I (0-30%) | 0,675 | 1360 | 3,1 | 16,9 | 0,026 | 0,003 | 8,7 | 61,2 |
| | 1,665 | 1345 | 4,1 | 15,8 | 0,038 | 0,001 | 38,0 | 46,4 |
| I (31-70%) | 0,672 | 1460 | 3,6 | 12,2 | 0,020 | 0,005 | 4,0 | 70,1 |
| | 1,860 | 1470 | 4,8 | 12,7 | 0,025 | 0,003 | 8,3 | 64,7 |
| III (71-100%) | 0,650 | 1620 | 5,3 | 24,7 | 0,012 | 0,010 | 1,2 | 82,5 |
| | 1,580 | 1620 | 5,3 | 29,7 | 0,013 | 0,008 | 1,6 | 78,4 |

* - $[\text{P}]_{\text{ф.}}$ – фактическое содержание фосфора в металле по периодам продувки;

** - $[\text{P}]_{\text{р.}}$ – равновесное содержание фосфора в металле по периодам продувки.

Анализ полученных данных показал, что шлаки, приближающиеся на протяжении всего периода продувки, к области насыщения оксидом магния, обладают достаточно высокими рафинирующими свойствами. Смещение шлаков в область пересыщения $(\text{MgO})_{\text{ф.}}/(\text{MgO})_{\text{н.}} > 1,0$ приводит к ухудшению его рафинирующих свойств, особенно в начале и середине продувки конвертерной ванны, а достижение относительно высоких показателей дефосфорации металла на заключительной стадии продувки, как видно из приведенных данных, возможно за счет переокисления шлака, что отрицательно сказывается на стойкости футеровки конвертеров и технико-экономических показателей процесса из-за снижения выхода годного.

Обобщение результатов выполненных исследований позволило рекомендовать рациональный состав магнезиальных шлаков по периодам продувки конвертерной ванны (рис.2 и табл.1). Для формирования шлаков с низким агрессивным воздействием на футеровку конвертеров и сохранением высоких рафинирующих свойств в начале продувки в диапазоне температур 1350-1400 $^\circ\text{C}$ и основности 2,0-3,0 единицы концентрацию оксида магния в шлаке

достаточно поддерживать на уровне 6,0-7,8%, в середине продувки в диапазоне температур 1500-1550°C и основности 3,0-4,0 единицы- на уровне 6,5-8,0% и в конце продувки в диапазоне температур 1650-1700°C и основности 3,0-4,0 единицы - на уровне 8,0-9,5%.

В третьей главе приведены результаты исследований макрокинетики процесса дефосфорации металла под магнезиальными шлаками.

При температурах сталеплавильного процесса кажущая энергия активации дефосфорации металла не превышает, как правило, 150-160 кДж/моль, поэтому скорость окисления фосфора в металле не может лимитироваться стадией химического взаимодействия, а определяется массопереносом в одной из фаз.

Известно, что при концентрации фосфора в металле не более 0,20-0,25% скорость его окисления лимитируется внутридиффузионной стадией, т.е. транспортировкой фосфора из объема металла к фронту протекания реакции.

Анализ соотношения скоростных возможностей рассматриваемых потоков фосфора в магнезиальном шлаке, формируемом в области, стремящейся к насыщению MgO , и металле ($\alpha_{(P_2O_5)/[P]}$) подтверждает лимитирующую роль внутридиффузионного фактора в процессе дефосфорации углеродистого полупродукта под магнезиальными шлаками. Величина соотношения ($\alpha_{(P_2O_5)/[P]}$) в 7,4 раза превышает единицу. Результаты обработки экспериментальных данных (рис.3, линия 1) подтверждают высказанное предположение. При окислительном рафинировании полупродукта, содержащего не более 0,035% фосфора под магнезиальными шлаками, стремящимися к концентрации насыщения MgO прослеживается явно выраженная связь между концентрацией фосфора в металле и скоростью его окисления.

При окислительном рафинировании углеродистого полупродукта под магнезиальными шлаками, находящимися на протяжении всего периода продувки ванны конвертера в области значительного пересыщения MgO , выявленная выше закономерность влияния концентрации фосфора в металле на скорость его окисления сохраняется (рис.3, линия 2), Однако, наблюдаемый значительный разброс экспериментальных данных и стремление отношения скоростных возможностей диффузионных потоков фосфора в шлаке и металле к единице ($\alpha_{(P_2O_5)/[P]}$ до 0,7-1,1) позволяет предположить, что наряду с внутридиффузионным звеном начинает проявляться влияние внешнедиффузионного фактора, когда развитие процесса тормозится диффузией продуктов реакции в объем шлака. Стремление скоростных возможностей процесса к единице свидетельствует о том, что в зависимости от физических свойств шлака и концентрации фосфора в металле удаление фосфора из металла может лимитироваться как подводом фосфора из объема металла к фронту протекания реакции, так и отводом продуктов реакции в объем шлака.

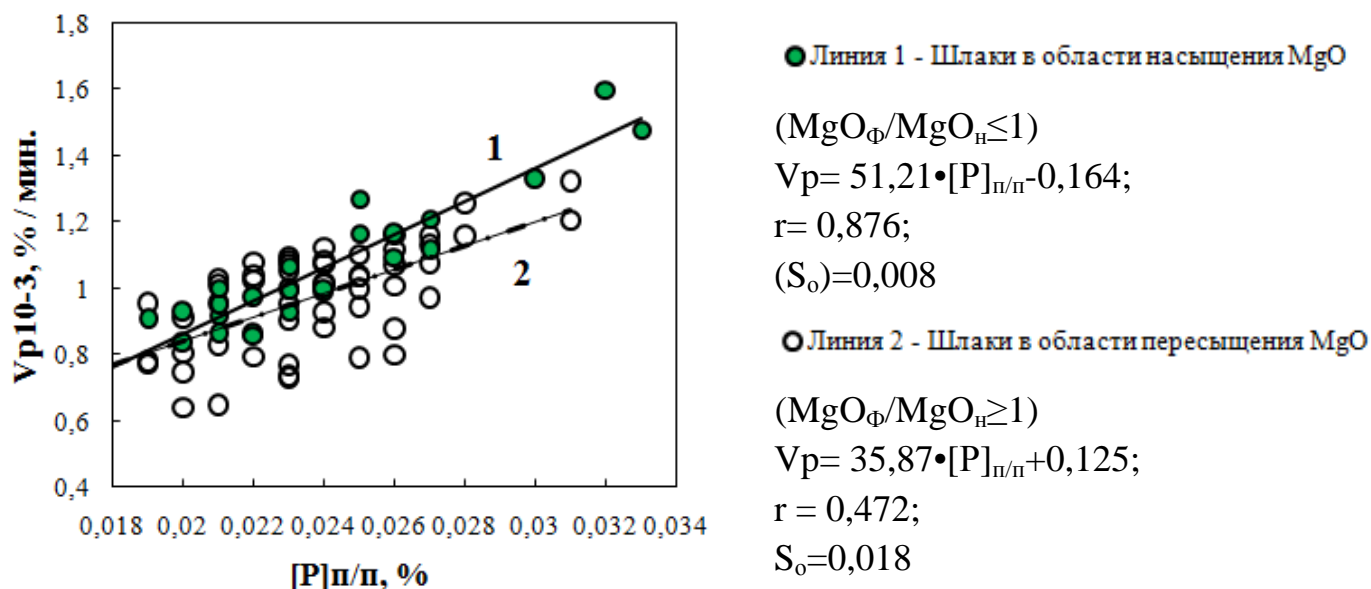


Рисунок 3 - Влияние концентрации фосфора в металле на скорость его окисления под магнезиальными шлаками

Таким образом, выполненные исследования макрокинетики процесса дефосфорации металла под магнезиальными шлаками показали, что в условиях существующего в конвертерном цехе ОАО «ЕВРАЗ НТМК» режима верхней кислородной продувки для сохранения высоких скоростей окисления фосфора в металле необходимо на протяжении всего периода рафинирования формировать магнезиальные шлаки, стремящиеся к насыщению MgO, но не достигающие значительного его пересыщения MgO.

В четвертой главе приведены результаты исследования влияния химического состава конечных магнезиальных шлаков на их фазовый состав и разработки технологических приемов формирования гарнисажа рационального вещественного состава с высокой износоустойчивостью.

Химический и минералогический состав исследованных образцов шлака приведен в таблице 3.

Исследованные образцы шлака имеют вид сложной многокомпонентной зернисто-пленочной матрицы (рис. 4-6), которая в основном представлена ларнитом ($2CaO \cdot SiO_2$), браунмиллеритом ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$), ожелезненным периклазом с серией твердых растворов магнезиовюстита ($MgO \cdot FeO$), магнезиоферрита ($MgO \cdot Fe_2O_3$) и ферритов кальция ($nCaO \cdot Fe_2O_3$). Выявленные различия в минерально-фазовом составе рассмотренных образцов шлака обусловлены особенностями их химического состава.

Основу низкоосновного шлака $V_{\text{шл.}}=2,1$ (образец №1, табл. 3) составляют частицы-пленки двухкальциевого силиката (ларнита) заовально-вытянутой формы размером 5-10 мкм (рис.4), концентрация которого достигает 40-45%.

Низкотемпературная ферритная фаза представлена в основном бесформенными пленками твердого раствора браунмиллерита ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), шириной 15-30 мкм, расположенными между частицами – пленками ларнита. Концентрация легкоплавкой ферритной фазы составляет 10-12%. Ферриты кальция практически не встречаются.

Таблица 3 - Химический и минералогический состав опытных образцов шлака

| Компоненты шлака | Номер образцов | | | | |
|---|----------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Химический состав шлака, % | | | | | |
| CaO | 32,5 | 34,2 | 36,7 | 38,5 | 37,4 |
| SiO ₂ | 15,6 | 11,0 | 9,6 | 7,5 | 6,4 |
| FeO | 15,4 | 19,8 | 20,5 | 24,1 | 22,4 |
| Fe ₂ O ₃ | 7,3 | 9,4 | 9,8 | 11,4 | 10,6 |
| MnO | 5,2 | 2,2 | 2,5 | 2,2 | 2,4 |
| MgO | 7,0 | 9,8 | 7,0 | 12,0 | 8,0 |
| Al ₂ O ₃ | 2,4 | 3,6 | 3,6 | 2,1 | 2,6 |
| $V_{\text{шл.}}$ | 2,1 | 3,1 | 3,8 | 5,1 | 5,9 |
| Фазовый состав шлака, % | | | | | |
| $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ | 40-45 | 36-40 | 36-39 | 27-30 | 26-29 |
| $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 10-12 | 14-16 | 16-18 | 20-22 | 20-24 |
| $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} - \text{FeO}$ | 17-19 | 15-17 | 14-16 | 18-20 | 14-16 |
| RO-фаза | 8-9 | 12-16 | 12-15 | 19-23 | 26-29 |

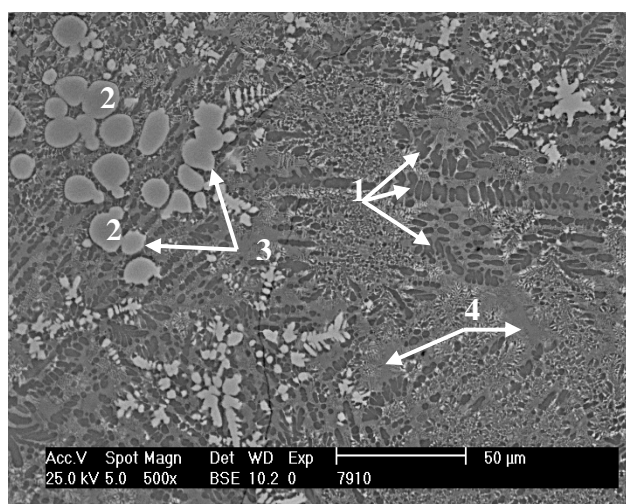


Рисунок 4 - Микроструктура шлака (образец 1, $V_{\text{шл.}}=2,1$):

- 1-Ларнит;
- 2-Ожелезненный периклаз;
- 3-Твердый раствор магнезиоферрита и магнезиовюстита;
- 4-Браунмиллерит.

Повсеместно в высокотемпературной силикатной массе присутствуют отдельные частицы округлой формы, размером до 120 мкм, представляющие со-

бой твердые растворы магнезиоферрита ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и магнезиовюстита ($\text{MgO} \cdot \text{FeO}$), концентрация которых достигает 17-19%. Периферийная часть крупных частиц насыщена оксидами железа, концентрация которых достигает 50-60% и представляет собой каемку, которая в отраженном свете под микроскопом имеет более яркий цвет относительно центра частиц.

Шлаки основностью 3,1 и 3,8 (образцы 2 и 3, табл. 3) как и предыдущий шлак представлены в основном ларнитом, ожелезненным периклазом с серией твердых растворов магнезиовюстита и магнезиоферрита, браунмиллеритом и редко встречающимися пленками ферритов кальция (рис.5).

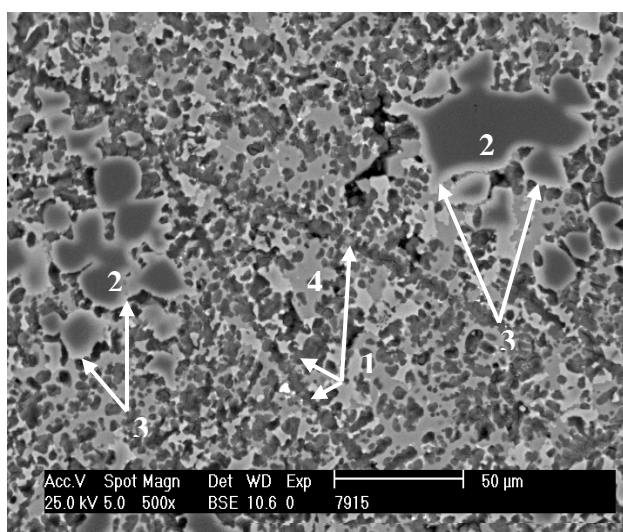


Рисунок 5 - Микроструктура шлака (образец 3, $V_{\text{шл.}}=3,8$):

- 1-Ларнит;
- 2-Ожелезненный периклаз;
- 3-Твердый раствор магнезиоферрита, магнезиовюстита и ферритов кальция;
- 4-Браунмиллерит.

Ларнит, концентрация которого достигает 36-40%, представляет отдельные шестоватые, прерывистые образования. Как и в предыдущем шлаке в силикатной массе присутствуют отдельные частицы округлой формы ожелезненного периклаза и бесформенные пленки браунмиллерита. Ферриты кальция ($n\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) изредка проявляются по периферии ожелезненного периклаза. Содержание низкотемпературных ферритных фаз браунмиллерита и ферритов кальция в рассмотренных образцах шлака основностью 3,1 и 3,8 увеличилось незначительно и достигло 14-18%. Концентрация высокотемпературных ферритных фаз магнезиовюстита и магнезиоферрита практически не изменилась и находится на уровне 14-17%.

Высокоосновные шлаки с основностью 5,1-5,9 (образцы 4 и 5, табл.3) имеют практически одинаковый минерально-фазовый состав и микроструктуру. Основной фазой таких шлаков являются пленки твердого раствора браунмиллерита ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), которые содержат примесные включения ферритов кальция ($n\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) в виде твердого раствора (рис.6). Концентрация низкотемпературных ферритных фаз увеличивается до 20-24% (табл.3).

Силикатная составляющая представлена ларнитом, который имеет вид округлых сгустков рыхлой микродисперсной массы, заполняющей пространство между пленками ферритов кальция и браунмиллерита. Концентрация высокотемпературной силикатной фазы практически в 1,5 раза ниже, чем в шлаке основностью 2,1 и изменяется в пределах 26 - 30% (табл.3).

Высокотемпературная ферритная фаза представлена ожелезненным периклазом с серией твердых растворов магнезиовюстита и магнезиоферрита с проявлением ферритов кальция. Концентрация высокотемпературных ферритных фаз достигает 14 - 20%.

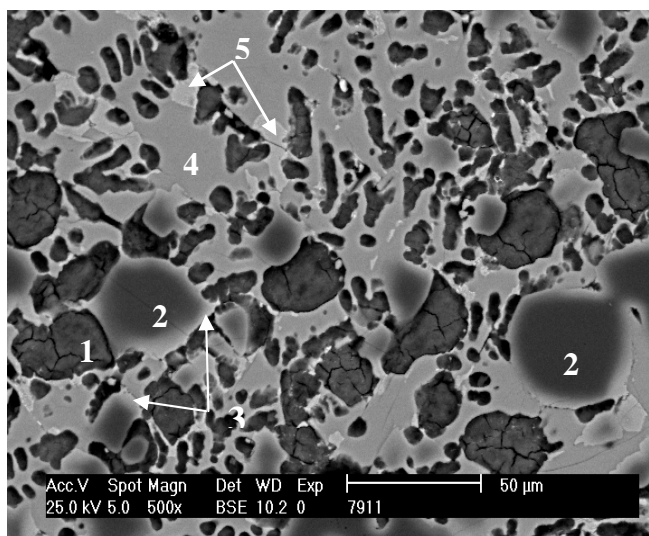


Рисунок 6 - Микроструктура шлака (образец 4, $V_{\text{шл.}}=5,1$):

- 1-Ларнит;
- 2-Ожелезненный периклаз;
- 3-Твердый раствор магнезиоферрита, магнезиовюстита и ферритов кальция;
- 4-Браунмиллерит;
- 5-Ферриты кальция.

Приведенные результаты исследований химического и фазового состава конечных магнезиальных шлаков выплавки стали в 160-т конвертерах из углеродистого полупродукта показали, что основность шлака является одним из регулирующих технологических параметров формирования вещественного состава магнезиальных шлаков, определяющего огнеупорность формируемого гарнисажа. Магнезиальные шлаки основностью не более 3,8-4,0, сохраняя высокие рафинирующие свойства, обеспечивают рациональное соотношение высоко- и низкотемпературных ферритных фаз при высокой концентрации высокотемпературной силикатной фазы (рис.4-5, табл.3). Гарнисаж, сформированный на базе таких шлаков, характеризуется повышенной износоустойчивостью, достигающей не менее 1,5-2,0 плавов.

Гарнисаж, сформированный на базе высокоосновных шлаков (5,0 и более), обладает низкой износоустойчивостью из-за высокой доли низкотемпературных ферритных фаз и низкой концентрации высокотемпературной силикатной фазы (табл.3, рис. 6). Защитное покрытие горловины и цилиндрической части конвертера, сформированное на базе таких шлаков, отсутствует практически после каждой плавки.

В пятой главе приведены результаты испытаний разработанного на базе выполненных теоретических и экспериментальных исследований комплекса технологических приемов регулирования по периодам продувки ванны конвертера содержания MgO в шлаке.

Разработанный комплекс технологических приемов предусматривает присадку в ванну конвертера в начале плавки наряду с известью, ОКД и марганцовистым агломератом высокомагнезиальных флюсов в количестве 70-80% от общего их расхода, обеспечивающим на протяжении основного времени продувки формирование шлаков в области, стремящейся к насыщению оксидом магния (6-8% MgO), и присадку в последней трети продувки высокомагнезиальных флюсов в количестве 20-30% с одновременным поднятием фурмы над уровнем спокойной ванны до 3,0-3,5м с последующим плавным переходом в рабочее положение по истечении 85-90% общего расхода кислорода, обеспечивая формирование высокомагнезиальных шлаков в области значительного пересыщения MgO (10-14%) умеренной основности, не превышающей 3,8-4,0.

Реализация в конвертерном цехе ОАО «ЕВРАЗ НТМК» разработанного комплекса обеспечила формирование в основное время продувки магнезиальных шлаков, обладающих низким агрессивным воздействием на футеровку конвертеров и сохраняющих высокие рафинирующие свойства (табл.4).

Таблица 4 - Химический состав металла и шлака опытных плавов, продутых по разработанному режиму формирования шлака

| Период продувки, % | MgO _ф , % | MgO _н , % | $\frac{MgO_{ф, \%}}{MgO_{н, \%}}$ | В, ед. | t мет, °C | Химический состав металла, % | | | | |
|--------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|--------|-----------|------------------------------|----------------|----------------|--------------------------------|------------|
| | | | | | | С | P _ф | P _р | P _ф /P _р | ΔP, % отн. |
| 0-30 | 8,3 | 8,0 | 1,03 | 2,0 | 1425 | 1,9 | 0,01 | 0,0021 | 4,8 | 68,7 |
| 31-70 | 7,0 | 7,3 | 0,96 | 2,9 | 1525 | 1,1 | 0,006 | 0,0025 | 2,4 | 81,3 |
| 71-100 | 14,5 | 7,9 | 1,83 | 3,9 | 1642 | 0,07 | 0,005 | 0,0035 | 1,4 | 84,4 |

Видно, что формируемые на протяжении основного периода рафинирования (0-70%) магнезиальные шлаки в относительно гомогенной области, стремящейся к насыщению MgO, обеспечивают достаточно высокую полноту протекания реакции окисления фосфора в металле (4,8 и 2,4) и высокую степень дефосфорации металла (68,7 и 81,3%).

Смещение конечных магнезиальных шлаков в область значительного пересыщения MgO при рассматриваемой температуре ванны не ухудшает степень

дефосфорации металла (84,4%), сохраняя высокую полноту протекания реакции окисления фосфора (1,4). При этом скорость окисления фосфора под магнезиальными шлаками с регулируемым по периодам продувки содержанием MgO сохраняет лимитирующую роль внутридиффузионного фактора (рис.7). Интенсификация массообменных процессов в условиях комбинированной продувки обеспечивает более высокие скорости окисления фосфора, что подтверждает лимитирующую роль внутридиффузионного звена.

Освоение разработанного комплекса технологических приемов в совокупности с рядом технических решений (улучшение качества огнеупорных изделий, изменение схемы кладки и регламента ухода за футеровкой) позволило достичь рекордной стойкости футеровки конвертеров, превышающей 7000 плавов (до начала исследований стойкость футеровки составляла 3500 плавов), с сохранением высоких технологических и технико-экономических показателей процесса. Степень дефосфорации низкоуглеродистого металла под магнезиальными шлаками рационального состава достигла в среднем 79,3% против 70,5% на плавках текущего производства. Отмечено сокращение расхода огнеупорного кирпича на футеровку конвертера на 0,07 кг/т стали, кирпича на «подварку» на 0,364 кг/т и ремонтной массы на 0,09 кг/т.

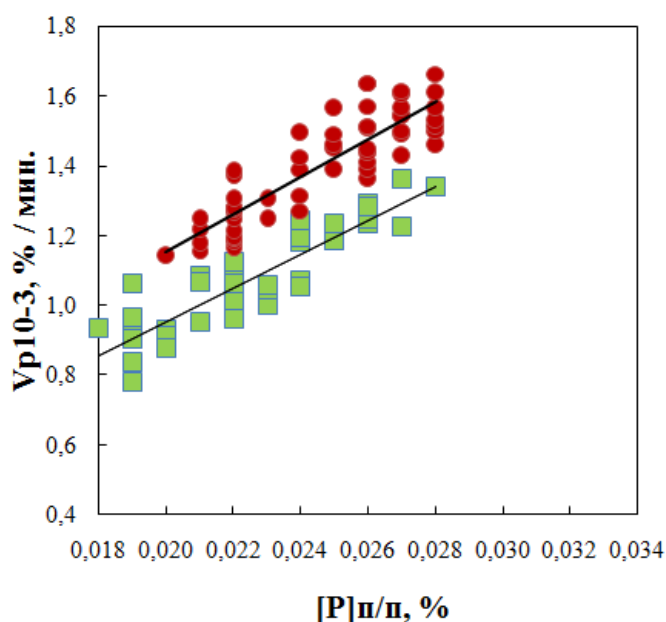


Рисунок 7 - Влияние концентрации фосфора в металле на скорость его окисления под магнезиальными шлаками, формируемыми по разработанному режиму

■ Верхняя кислородная продувка

$$V_p = 48,6 \cdot [P]_{п/п} - 0,020;$$

$$r = 0,808;$$

$$S_o = 0,011.$$

● Комбинированная продувка

$$V_p = 53,01 \cdot [P]_{п/п} + 0,109;$$

$$r = 0,695;$$

$$S_o = 0,016.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для условий передела углеродистого полупродукта на сталь подтверждена решающая роль температуры металла и основности шлака на концентрацию насыщения оксидом магния, причем роль основности шлака в достижении концентрации насыщения оксидом магния наиболее сильно проявляется в области высоких температур (более 1500°C).

Исследования рафинирующих свойств магнезиальных шлаков показали, что шлаки, стремящиеся на протяжении всего времени продувки к насыщению оксидом магния, сохраняют высокие рафинирующие свойства, а смещение их в область пересыщения оксидом магния приводят к ухудшению рафинирующих свойств, особенно в начале и середине продувки конвертерной ванны.

Внедрение результатов выполненных исследований позволило рекомендовать рациональный состав магнезиальных шлаков по периодам продувки конвертерной ванны. Для формирования шлаков с низким агрессивным воздействием на футеровку конвертеров и сохранением высоких рафинирующих свойств в начале продувки в диапазоне температур 1350-1400°C и основности 2,0-3,0 единицы концентрацию оксида магния в шлаке достаточно поддерживать на уровне 6,0-7,8%, в середине продувки в диапазоне температур 1500-1550°C и основности 3,0-4,0 единицы - на уровне 6,5-8,0% и в конце продувки в диапазоне температур 1650-1700°C и основности 3,0-4,0 единицы - на уровне 8,0-9,5%.

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена лимитирующая роль внутридиффузионного фактора в протекании реакции окисления фосфора под магнезиальными шлаками, стремящимися к концентрации насыщения оксидом магния, в области значительного пересыщения шлаков оксидом магния роль внутридиффузионного звена в развитии процесса дефосфорации сохраняется, однако значительный разброс экспериментальных данных и стремление отношения скоростных возможностей диффузионных потоков фосфора в шлаке и металле к единице позволяет предположить, что наряду с внутридиффузионным звеном начинает проявляться влияние внешнедиффузионного фактора.

Результаты исследования фазового состава конечных магнезиальных шлаков, формируемых при окислительном рафинировании углеродистого полупродукта, показали, что основность шлака является одним из регулирующих технологических параметров формирования вещественного состава шлака, определяющего износостойчивость гарнисажа.

Разработан комплекс технологических приемов регулирования по периодам продувки содержания оксида магния в шлаке, обеспечивающий формирование в основное время продувки магнезиальных шлаков с низким агрессивным воздействием на футеровку и высокими рафинирующими свойствами и конечных высокомагнезиальных шлаков, пересыщенных MgO, в области умеренной основности, реализация которого, в совокупности с рядом технических решений (улучшение качества огнеупорных изделий, изменение схемы кладки и регламента ухода за футеровкой) позволила достичь рекордной стойкости фу-

теровки конвертеров более 7000 плавов с сохранением высоких технологических и технико-экономических показателей процесса.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Бабенко, А.А. Влияние содержания оксида магния на рафинирующие свойства конвертерных шлаков / А.А. Бабенко, Л.Ю. Кривых, В.В. Левчук // Известия вузов. Чёрная металлургия. – 2010. – № 4. – С. 20.

2. Бабенко, А.А. Выплавка стали в 160-т конвертерах из углеродистого полупродукта под магнезиальными шлаками / А.А. Бабенко, М.С. Фомичев, Л.Ю. Кривых и др. // Сталь. – 2010. – №8. – С.35.

3. Бабенко, А.А. Фазовый состав конвертерных магнезиальных шлаков и технологические приемы повышения износоустойчивости формируемого на футеровке гарнисажа / Л.Ю. Кривых, Н.В. Мухранов, В.В. Левчук и др. // Известия вузов. Черная металлургия. - 2012. - №2. - с.37.

4. Бабенко, А.А. Освоение комплекса технологических приемов повышения стойкости футеровки конвертеров при переделе углеродистого полупродукта на сталь / А.А. Бабенко, Л.А. Смирнов, М.С. Фомичев, Ю.А. Данилин, Л.Ю. Кривых, Н.В. Мухранов // Сталь. – 2012. - №11. – С.15.

Другие публикации:

5. Бабенко, А.А. Анализ влияния температуры металла, основности и окисленности магнезиальных шлаков на предел насыщения MgO и рафинирующие свойства / А.А. Бабенко, С. М. Челпан, Л. Ю. Кривых и др. // Новые технологии и материалы в металлургии: сборник научных трудов ОАО «УИМ», Екатеринбург. – 2005. – С. 170.

6. Бабенко, А.А. Формирование магнезиальных высокорекреационных шлаков и износоустойчивого гарнисажа при переработки чугунов в кислородных конвертерах / А.А. Бабенко, С.М. Челпан, Ю.А. Бодяев, Л.Ю. Кривых и др. // Труды девятого конгресса сталеплавильщиков, 17-19 октября 2006г., г.Старый Оскол. – М.: ОАО «Черметинформация». – 2007. – С.102.

7. Бабенко, А. А. Технология переработки углеродистого полупродукта в 160-т кислородных конвертерах НТМК под магнезиальными шлаками / А.А. Бабенко, С.М. Челпан, Л.Ю. Кривых и др // Труды девятого конгресса сталеплавильщиков, 17-19 октября 2006г., г.Старый Оскол. – М., Черметинформация. – 2007. – С. 107.

8. Бабенко, А.А. Формирование магнезиальных шлаков с высокими рафинирующими свойствами при переработке полупродукта на сталь в 160-т конвертерах / А.А. Бабенко, С.М. Челпан, Л.Ю. Кривых, Н.В. Мухранов и др. //

Сборник трудов международной научно-практической конференции «Комплексная переработка минерального сырья». г. Караганда. – 2008. – С.242.

9. Кривых Л.Ю. Формирование износоустойчивого гарнисажа на базе известково-магнезиальных железистых шлаков / Л.Ю. Кривых, А.А. Бабенко, С.М. Челпан, Н.В. Мухранов и др. // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Комплексная переработка минерального сырья». г. Караганда. – 2008. – С. 247.

10. Бабенко, А.А. Разработка технологии конвертерной плавки с формированием износоустойчивого гарнисажа на базе известково-магнезиальных железистых шлаков / А.А. Бабенко, Л.Ю. Кривых, С.А. Ремиго // Сборник трудов четвертой международной конференции молодых специалистов. – М.: ВНИ-МЕТМАШ. – 2008. – С.122.

11. Бабенко, А.А. Технология конвертерной плавки с формированием износоустойчивого гарнисажа на базе известково-магнезиальных железистых шлаков / А.А. Бабенко, Л.Ю. Кривых, С.А. Ремиго // Бюлл. НТ и ЭИ «Черная металлургия». – 2008. – №6. – С.54.

12. Бабенко, А.А. Термодинамика и кинетика дефосфорации металла под магнезиальными шлаками / А.А. Бабенко, Л.Ю. Кривых, В.В. Левчук // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: материалы 68-й межрегиональной научно-технической конференции. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ». – 2010. – Т.1. – 330с.

13. Бабенко, А.А. Комплекс технологических решений повышения стойкости футеровки конвертеров / А.А. Бабенко, Л.А. Смирнов, М.С. Фомичев, Л.Ю. Кривых и др. // Новые технологии и материалы в металлургии: Сборник научных трудов ОАО «УИМ», Екатеринбург. – 2010.

14. Бабенко, А.А. Выбор параметров управления процессом формирования износоустойчивого гарнисажа по результатам исследований фазового состава конвертерных магнезиальных шлаков / А.А. Бабенко, Ю.А. Данилин, Н.В. Мухранов, Л.Ю. Кривых и др. // Тр. н-т конференции «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург: УрО РАН. – 2011. – Т.1. – С.114.

15. Бабенко, А.А. Исследование фазового состава конвертерных магнезиальных шлаков и управление процессом формирования износоустойчивого гарнисажа / А.А. Бабенко, Н.В. Мухранов, В.В. Левчук, Л.Ю. Кривых и др. // Труды XI конгресса сталеплавателей. М.: Черметинформация. – 2011. – С.136.

Патенты на изобретение:

16. Патент РФ №2426797 от 20.08.2011. Способ выплавки стали в конвертере / А.А. Бабенко, С.В. Виноградов, Ю.А. Данилин, О.В. Долматов, Л.Ю.

Кривых, А.В. Кушнарев, В.В. Левчук, Н.В. Мухранов, Л.А. Смирнов, С.А. Ремиго.